

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/47359 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: A01N 37/16,  
25/30, C11D 3/48 // (A01N 37/16, 59:00, 37:16, 37:04,  
37:02)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12689

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 62 342.2 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HENKEL ECOLAB GMBH & CO. OHG  
[DE/DE]; Reisholzer Werftstrasse 38-42, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAGULLA,

Siegfried [DE/DE]; Sandstrasse 67, 40789 Monheim  
(DE). LAUFENBERG, Alfred [DE/DE]; Urdenbacher  
Strasse 13, 41541 Dormagen (DE). KLUSCHANZOFF,  
Harald [DE/DE]; Klutenscheuer 22, 40822 Mettmann  
(DE).

(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditge-  
sellschaft auf Aktien, Patente (VTP), 40191 Düsseldorf  
(DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/47359 A2

(54) Title: PEROXY ACIDS WITH EXCELLENT ADHESION TO SURFACES

(54) Bezeichnung: PERSÄUREN MIT GUTER HAFTUNG AUF OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of ester peroxy acids for improving surface perfusion during the disinfection of surfaces and to synergistic antimicrobial combinations of ester peroxy acids and additional constituents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpersäuren zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei der Desinfektion von Oberflächen sowie synergistische antimikrobielle Kombinationen von Esterpersäuren mit weiteren Komponenten.

### **„Persäuren mit guter Haftung auf Oberflächen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpersäuren zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei der Desinfektion von Oberflächen sowie synergistische antimikrobielle Kombinationen von Esterpersäuren mit weiteren Komponenten.

Im Stand der Technik ist bekannt, daß man für die Oberflächendesinfektion Persäureverbindungen, wie z.B. Peressigsäure, einsetzen kann. Persäureverbindungen sind sehr wirksame Biozide. Dennoch wird der Geruch der meisten Persäuren als störend empfunden, insbesondere wenn es um die Anwendung in Systemen geht, in denen Menschen der Geruchsbelastung ausgesetzt sind.

Deshalb war es erstrebenswert, alternative Desinfektionswirkstoffe zu finden. Da Desinfektionswirkstoffe mit oxidativem Wirkmechanismus meist innerhalb kurzer Zeit Keime abtöten können, würde man diese gerne für die Oberflächendesinfektion einsetzen. Die im Stand der Technik bekannten Alternativen zu Persäuredesinfektionswirkstoffen mit oxydativem Wirkungsmechanismus, wie Hypochlorit, Ozon, Chlordioxid, haben ebenfalls Nachteile in der Anwendung, wie beispielsweise geruchliche Belastung, Bildung von ökotoxischen Verbindungen, die das Abwasser belasten können, Bildung von Gasen, die humantoxisch wirken können, sowie schwierige Handhabung, Erzeugung und Stabilität.

Die Patentschrift EP 765 309 betrifft lagerstabile, wäßrige Esterpersäurelösungen sowie deren Verwendung als Desinfektionsmittel. Diese Esterpersäurelösungen haben gemäß der zitierten Patentschrift reduzierten Geruch gegenüber den üblicherweise verwendeten aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>- Persäuren.

- 2 -

Dadurch wird erreicht, daß derartige Esterpersäurelösungen in Bereichen eingesetzt werden können, in denen bisher vom Einsatz von Persäuren aufgrund des störenden Geruches Abstand genommen wurde.

Die zitierte Schrift lehrt uns somit, daß das Geruchsproblem, das die üblichen Persäuren mit sich bringen, durch Einsatz von Esterpersäuren gelöst werden kann.

Es ist jedoch nirgends in der Schrift erwähnt, daß bei Einsatz von üblichen Persäuren ein weiterer gravierender Nachteil besteht. Die üblicherweise zur Desinfektion verwendeten Persäuren haben nur eine geringe Affinität zu Oberflächen, was dazu führt, daß bei ihrer Verwendung in Desinfektionsvorgängen die Desinfektionslösungen nur kurze Zeit an den zu behandelnden Oberflächen haften und danach auf den Boden tropfen oder von der zu behandelnden Oberfläche ablaufen. Aufgrund dieses schnellen Abtropfens oder Ablaufens ergibt sich eine nur kurze Kontaktzeit der Persäurelösung mit den zu behandelnden Oberflächen, was sich nachteilig auf das Desinfektionsergebnis auswirkt. Um ein optimales Desinfektionsergebnis zu erreichen, ist es erstrebenswert, die Kontaktzeit des Desinfektionswirkstoffes mit der zu behandelnden Oberfläche zu verlängern. Um diese Aufgabe zu lösen, werden in der Praxis, beispielsweise bei der aseptischen Abfüllung, oberflächenbenetzende Hilfsmittel zugesetzt. Die bevorzugten oberflächenbenetzenden Hilfsmittel führen mit Persäureverbindungen oft zu wenig stabilen Formulierungen. Außerdem sind zusätzliche Hilfsmittel unter ökonomischen, ökologischen und toxikologischen Gesichtspunkten in vielen Fällen nur als zusätzlicher Ballast zu sehen. Deshalb bestand ein Bedarf nach oxidativ wirkenden Wirkstoffen, die, für sich alleine betrachtet, Oberflächen besser benetzen.

Dementsprechend war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung nach Persäureverbindungen zu suchen, die bei ihrer Verwendung das Haftvermögen an und/oder die Benetzung von Oberflächen besonders vorteilhaft beeinflussen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Formulierungen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



enthalten, worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei es bevorzugt ist, daß R eine Methylgruppe ist, und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, wobei es besonders bevorzugt ist, daß die Formulierungen eine oder mehrere Esterpersäuren ausgewählt aus Persuccinsäuremonomethylester, Perglutarsäuremonomethylester, Peradipinsäuremethylester, Perbernsteinsäuremonomethylester enthalten, und vorzugsweise in der Formulierung 0,001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, vorliegen, zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei Verwendung derartiger Formulierungen im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols bei der Oberflächen-desinfektion und/oder -reinigung. Es ist bevorzugt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung auf nicht waagrecht angeordneten Oberflächen eine längere Kontaktzeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Oberfläche besteht, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren allein oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols. Es ist ebenfalls bevorzugt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung ein besserer antimikrobieller und/oder zusätzlicher Reinigungseffekt erzielt wird im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Verwendung ist es möglich, bei niedrigerer Konzentration und/oder reduzierter geruchlicher Belastung zumindest die gleiche antimikrobielle Wirksamkeit zu erreichen, wie bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.

- 4 -

Es ist weiterhin bevorzugt, daß in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich 1 bis 50 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.

Außerdem ist es bevorzugt, daß in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens einer nicht veresterten Persäure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind, wobei es besonders bevorzugt ist, daß als nicht veresterte Persäure eine Persäure ausgewählt aus den Monoperoxycarbonsäuren und/oder Diperoxydicarbonsäuren enthalten ist, wobei es ganz besonders bevorzugt ist, daß die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorliegenden nicht veresterten Persäuren ausgewählt sind aus Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutar säure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Perfettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder Mischungen der genannten Persäuren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung sind, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäß zu verwendende Formulierung, zusätzlich 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer organischen Säure, die keine Persäure darstellt und vorzugsweise ausgewählt ist aus Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimido hexansäure, Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder aus Mischungen dieser Säuren enthalten.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendende Formulierung zusätzlich wenigstens ein Hydrotrop enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, daß das eingesetzte Hydrotrop ausgewählt ist aus der Gruppe der anionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt aus den Sulfonaten/Sulfonsäuren und insbesondere aus Cumol-, Xylol-, Octyl-, Naphthyl- und Alkylbenzolsulfonaten/Sulfonsäuren, wobei im letzten Fall die Alkylgruppe zwischen 6 und 16 Kohlenstoffatomen beinhaltet, oder Mischungen dieser Verbindungen und/oder weite-

- 5 -

ren Verbindungen die als Lösevermittler für längerkettige Persäuren geeignet sein können.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich wenigstens eine Komponente mit komplexierenden Eigenschaften für mehrwertige Metallionen enthalten. Besonders bevorzugt ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als Komponente mit komplexbildenden Eigenschaften eine Verbindung enthalten, die ausgewählt ist aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Glucosäure, Zitronensäure, Dicarboxymethyl-L-glutaminsäure, Serindiessigsäure, Imidosuccinsäure, und der Gruppe der Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren sowie jeweils deren Salzen.

Als Polycarbonsäuren kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymer-säuren in Betracht. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 und 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 ND von Norsohaas. Zu den geeigneten nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM.

Als Phosphonsäuren kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure sowie jeweils deren Alkalisalze in Frage.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung bilden die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorliegenden Esterpersäuren zusammen mit

- a) wenigstens einer Fettsäure, in der vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten sind, wobei die Fettsäure besonders bevorzugt Octansäure ist, und/oder

- 6 -

- b) wenigstens einem Hydrotrop, das besonders bevorzugt Cumol-, Octyl-, Xylol-, Naphthyl- oder Alkylbenzolsulfonat mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe ist, und/oder
- c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, wobei vorzugsweise die tensidische Schaumträgerkomponente ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxiderivat ist und es besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxiderivat ein Trialkylaminoxid mit einer 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppe und zwei Alkylgruppen mit einer geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette darstellt, wobei die beiden kürzeren Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, wobei es ganz besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxiderivat Talgfett-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Oleyl-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Kokos-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Tetradecyldimethylaminoxid und/oder Alkyldimethylaminoxid, das 12 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweist, ist,

eine antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung und/oder eine schaumbildende Kombination zur Reinigung und/oder zur Desinfektion von Oberflächen.

Zusätzliche bevorzugte tensidische Zusätze zu erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen sind ausgewählt aus den Gruppen der anionischen, kationischen, nichtionischen, amphoteren Tenside, Eiweißhydrolysate, der Alkylaminoxide, der Silikonverbindungen und der Phosphorsäureester und deren Salzen.

Als anionisches Tensid können beliebige, auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel übliche anionische Tenside eingesetzt werden, die auch, wie oben erwähnt eine Wirkung als Hydrotrop entfalten können, wie z. B. C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylethersulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>- $\alpha$ -Olefinsulfonate, sulfonierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykoethercarboxylate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-N-Acyltauride, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-N-Sarkosinate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylisethionate sowie Gemische der voranstehenden.

Vorzugsweise werden als nichtionische Tenside in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Alkylpolyglukoside, die üblicherweise durch Kondensation von Fettalkoholen mit Glukose oder Polyglukose großtechnisch zugänglich

- 7 -

und in verschiedenen Varianten im Handel erhältlich sind, eingesetzt. Beispiele von Alkylpolyglukosiden, die sich für den erfindungsgemäßen Einsatz besonders gut eignen, sind die Produkte Glukopon® 600 der Firma Henkel und Triton® BG10 der Firma Röhm & Haas.

Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind alkoxylierte Alkylalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette befindet, wobei insbesondere wenigstens eine Verbindung aus den Gruppen der gemischten Ethoxylate/Propoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkylalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und der endgruppenverschlossenen Ethoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkylalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette enthalten ist, und ganz besonders bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus den Gruppen ethoxylierter und propoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, der Butylether ethoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und Methylether ethoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil enthalten ist, wobei im speziellen Fall Butylether und Methylether des ethoxylierten 2-Octyl-1-dodecanols enthalten sind. Nichtionische Tenside, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen besonders gut geeignet sind, sind beispielsweise Plurafac® LF 403, Plurafac® 431 der Firma BASF sowie Dehypon® LT 104 und Dehypon® G 2084 der Firma Henkel.

Vorzugsweise werden als Phosphorsäureester in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Phosphorsäureesterverbindungen eingesetzt, worunter sich vorzugsweise zumindest ein Salz eines Phosphorsäurepartialesters befindet, wobei besonders bevorzugt wenigstens ein Alkalisalz eines Phosphorsäurepartialesters von alkoxyliertem Alkylphenol vorliegt.

Bei den Phosphorsäureestern handelt es sich um tensidische Substanzen, die sich vorzugsweise von langkettigen aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen ableiten. Als besonders geeignet haben sich die Salze der Phosphorsäurepartialester und hier insbesondere die von alkoxylierten Alkylphenolen erwiesen. Vorzugsweise werden als Alkalisalze die Natrium- und Kaliumsalze verwendet, von denen wiederum die Kaliumsalze besonders bevorzugt werden. Tensidisch wirk-



- 8 -

same Phosphorsäurepartialester, wie sie bevorzugt erfindungsgemäß verwendet werden, sind im Handel erhältlich. Ein Beispiel eines erfindungsgemäß besonders gut brauchbaren Wirkstoffs dieser Art ist das Produkt Triton® H 66 (Röhm & Haas).

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als wäßrige Lösung, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper oder als Extrudat vorliegen.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen im Bedarfsfall vor dem Einsatz für Reinigungs- und/oder Desinfektionszwecke mit Wasser verdünnt werden, wobei es besonders bevorzugt ist, daß der Verdünnungsfaktor zwischen 10 und 10.000 liegt.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen in konzentrierter oder mit Wasser verdünnter Form auf die zu behandelnden Oberflächen durch Tauchen und/oder über Hilfsmitteln, die ausgewählt sein können aus Pinsel, Schwamm, Rollen, Tücher, Lappen, Bürsten, Wischer, Gummi, Mops, Flachwischbezüge, Sprühvorrichtung aufgetragen, wobei es besonders bevorzugt ist, daß auf der zu behandelnden Oberfläche wäßrige, gel-, schaum-, suspensions-, emulsions- oder pastenförmige Filmbildung erfolgt und die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen im Bedarfsfall rheopexe oder thixotrope Eigenschaften aufweisen.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als kombinierte Reinigungs- und Desinfektionsmittel eingesetzt werden, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Reinigung und/oder Desinfektion von Oberflächen, die Materialien ausgewählt aus Kunststoff-, Textilfasern, Glas, Keramik, Porzellan, Quarz, Granit, Metall, Holz als Hauptbestandteile enthalten, verwendet werden.

Es ist bevorzugt, daß mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Tierhufe, Haut, Geschirr, Textilien, Fliesen, Wände, Bodenbeläge, Holz- und

- 9 -

Steinflächen und -böden und -wände, Arbeitsflächen, Maschinenaußenflächen, Kleinteile von Maschinen, medizinische Instrumente und/oder Geräte, beschichtete und/oder unbeschichtete Tanks und/oder sonstige Behälter, Leitungen, Transportbänder, Gebinde, Lebensmittel, wie Obst und Gemüse, gereinigt und/oder desinfiziert werden. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Desinfektion von Mehrweg- und Einweggebinden aus Glas, Karton und/oder Kunststoff verwendet werden.

Eine bevorzugte Spezialanwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen findet im Verfahrensablauf der aseptischen oder keimarmen Abfüllung von mikrobiologisch sensiblen Lebensmitteln, insbesondere von Eistee, Apfelschorle, alkoholhaltigem und/oder alkoholfreiem Bier, Milch, Joghurt, statt, wobei es hier besonders bevorzugt ist, daß die Lebensmittelverpackungen vor der Abfüllung der mikrobiologisch sensiblen Produkte mit erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen behandelt werden und/oder die im Bereich der keimarmen Abfüllung befindlichen Oberflächen, inclusive der lebensmittelführenden Leitungen, Tanks, Geräte, Maschinen, Transportbänder und -anlagen, Rinser, Herstellvorrichtungen für Gebinde mit erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen behandelt werden.

Dementsprechend werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorzugsweise in Haushaltsbereichen, in der lebensmittelherstellenden und -verarbeitenden Industrie, wie z.B. in der Getränke-, Milch-, Fischindustrie und in Schlachtereien sowie in Großküchen, in der Gebäudereinigung, beispielsweise durch professionelle Dienstleister, im Krankenhaus, in Großwäschereien und in der Landwirtschaft verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzungen zur Reinigung und Desinfektion von Oberflächen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, kombiniert mit einer Komponente, die ausgewählt ist aus

- a) wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei besonders bevorzugt ist, daß die Fettsäure Octansäure ist, und/oder
- b) wenigstens einem Hydrotrop, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Cumolsulfonat, Octylsulfonat, Naphthylsulfonat, Xylolsulfonat oder Mischungen dieser Verbindungen, sowie anderen Lösevermittlern, die als Lösevermittler für längerkettige Persäuren geeignet sind, und/oder
- c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, die vorzugsweise ein gegenüber Oxydationsmitteln stabiles Aminoxidderivat ist, wobei es besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxidderivat ein Trialkylaminoxid mit einer 8 bis 20 Kohlenstoff-Atome enthaltenden Alkylgruppe und zwei Alkylgruppen mit einer geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wobei die beiden kürzeren Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und besonders bevorzugt ist, wenn das Aminoxidderivat Talgfett-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Oleyl-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Kokos-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Tetradecyldimethyl-aminoxid und/oder Alkyldimethyl-aminoxid, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweisen, ist.

Die antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung enthält vorzugsweise, bezogen auf die gesamte Formulierung, 0,0001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Esterpersäuren sowie 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer Fettsäure und/oder 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Hydrotrops und/oder 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, wobei die bevorzugten Ausführungen der Fettsäuren, Hydrotrope und der tensidischen Schaumträgerkomponenten bereits vorne im Text genannt sind. Die beanspruchten antimikrobiell synergistisch wirkenden Zusammensetzungen werden vorzugsweise in den vorne im Text beschriebenen Verwendungen eingesetzt.

- 11 -

Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen synergistisch antimikrobiell wirkenden Zusammensetzungen zusätzliche wirksamkeitssteigernde, anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonsäure oder deren Salze oder weitere Alkylsulfonsäuren oder deren Salze enthalten.

In speziellen synergistisch wirkenden Zusammensetzungen erreicht man darüber hinausgehende Effekte, wenn man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit anderen Persäuren, wie beispielsweise  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure kombiniert.

**Beispiele****Beispiel 1:**

In einem Versuch wird das Ablaufverhalten unterschiedlicher Persäure-Lösungen untersucht.

Als Ausgangsbasis für die Versuche werden Formulierungen P1, P2, P3 und P4, die sich nur in Art und Menge der verwendeten Persäure unterscheiden, in 5%iger wäßriger Lösung sowie in Form des Konzentrats verwendet. Die Inhaltsstoffe dieser Formulierungen sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1:

Persäure-Mittel P1, P2, P3, P4 für die Versuche zum Ablaufverhalten

| Persäureanteil                          | P1  | P2  | P3  | P4 |
|---|-----|-----|-----|----|
| Perglutarsäuremono-methylester (10 %ig) | 100 | -   | -   | -  |
| Peressigsäure (10 %ig)                  | -   | 100 | -   | -  |
| Perglutarsäure (10 %ig)                 | -   | -   | 100 | 90 |
| Methanol                                | -   | -   | -   | 10 |

Je 200 mL der Persäure-Formulierungen P1, P2, P3 und P4 werden als 5%ige wäßrige Lösungen sowie in Form des Konzentrats in 250 mL Bechergläsern angesetzt.

Im Anschluß werden vorher entfettete und gewogene Edelstahlbleche in diese Lösungen getaucht.

Im nächsten Schritt werden die Bleche aus den Lösungen mit einer Pinzette entfernt.

Man läßt die restliche Lösung 10 Sekunden lang ablaufen und wiegt danach die Bleche erneut. Die so ermittelte, auf den Blechen verbleibende Restmenge, ist ein Kriterium für die Affinität der Versuchslösung zur Oberfläche bzw. für die Anhaftung auf der Oberfläche.

- 13 -

Die auf diese Weise ermittelten Haftmengen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt

**Tabelle 2:**

Auf den Blechen verbleibende restliche Haftmengen in Abhängigkeit von der Persäure-Rezeptur in konzentrierter Form oder in 5%iger wäßriger Lösung

|                         | P1         | P1<br>5%   | P2         | P2<br>5%   | P3         | P3<br>5%   | P4         | P4<br>5%   |
|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Haftmengen in mg</b> | <b>365</b> | <b>141</b> | <b>231</b> | <b>121</b> | <b>264</b> | <b>125</b> | <b>260</b> | <b>126</b> |

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen von Esterpersäuren eine bessere Benetzung bzw. Affinität zu Oberflächen haben, als die entsprechenden Vergleichsformulierungen.

**Beispiel 2:**

Die antimikrobielle Wirksamkeit von verschiedenen Kombinationen von Persäureestern mit ausgewählten Zusatzstoffen wurde im quantitativen Suspensionstest nach DVG untersucht.

Als Testkeime zur Ermittlung der bacteriziden Wirksamkeit wurden *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* herangezogen. Als Testkeime zur Ermittlung der fungiziden Wirksamkeit wurden *Saccharomyces cerevisiae* sowie *Aspergillus niger* herangezogen. Die geprüften Rezepturen sind in Tabelle 1 enthalten. Die Ergebnisse im quantitativen Suspensionstest können aus Tabelle 2 sowie aus Tabelle 3 entnommen werden.

- 14 -

**Tabelle1:** Rezepturen für die mikrobiologische Untersuchung

| Rohstoff                                 | Rezeptur 1 | Rezeptur 2 | Rezeptur 3 | Rezeptur 4 | Vergleichs-Rezeptur |
|--|------------|------------|------------|------------|---------------------|
| Perglutar säuremono-methylester (10 %ig) | 80         | 80         | 80         | 80         | 100                 |
| Alkylbenzolsulfon-säure                  | 10         | -          | -          | 10         | -                   |
| Dimethylkokosamin-oxid                   | -          | 10         | -          | -          | -                   |
| Natrium-Octyl-Sulfonat                   | -          | -          | 16         | 6          | -                   |
| Octansäure                               | -          | -          | 4          | 4          | -                   |
| Wasser                                   | 10         | 10         | -          | -          | -                   |

**Tabelle 2:** Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen gegen Bakterien

| Produkt             | [AWK]<br>% | Staphylococcus aureus<br>ATCC 6538 (K 3212)<br>Inoculum $7,05 \times 10^8$ KBE / ml |              | Escherichia coli ATCC 10536<br>(K 2124)<br>Inoculum $1,07 \times 10^9$ KBE / ml |              |
|---------------------|------------|---|--------------|---|--------------|
|                     |            | 1 Minute RF   | 5 Minuten RF | 1 Minute RF   | 5 Minuten RF |
| Vergleichs-rezeptur | 0,1        | 0,04  | >4,87        | 3,69  | >5,3         |
|                     | 0,3        | 0,59  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
| Rezeptur 1          | 0,1        | 3,42  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
|                     | 0,3        | >4,9  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
| Rezeptur 2          | 0,1        | 0   | 0,09         | 1,17  | >5,3         |
|                     | 0,3        | 0,03  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
| Rezeptur 3          | 0,1        | >4,9  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
|                     | 0,3        | >4,9  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
| Rezeptur 4          | 0,1        | 3,04  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |
|                     | 0,3        | >4,9  | >4,87        | >5,2  | >5,3         |

AWK = Anwendungskonzentration

RF-Werte = Keimreduktion in LOG-Stufen

**Tabelle 3:** Ergebnistabelle zur fungiziden Wirksamkeit nach DVG

| Produkt                 | [AWK]<br>% | Saccharomyces cerevisiae<br>ATCC 9763 (K 5011)<br>Inoculum $1,36 \times 10^7$ KBE / ml |               | Aspergillus niger ATCC 16404<br>(K 7444)<br>Inoculum $1,07 \times 10^9$ KBE / ml |               |
|-------------------------|------------|--|---------------|--|---------------|
|                         |            | 5 Minuten RF   | 30 Minuten RF | 5 Minuten RF   | 30 Minuten RF |
| Vergleichs-<br>rezeptur | 0,3        | 0,21   | 0,24          | 0  | 0             |
|                         | 1,0        | 0,24   | 1,1           | 0  | 0             |
| Rezeptur 1              | 0,3        | 2,88   | >3,19         | 0  | 0             |
|                         | 1,0        | >3,18  | >3,19         | 0  | 0,02          |
| Rezeptur 2              | 0,3        | 0,55   | >3,19         | 0  | 0,38          |
|                         | 1,0        | >3,18  | >3,19         | 0,22   | 0,85          |
| Rezeptur 3              | 0,3        | >3,18  | >3,19         | 0,31   | 0,54          |
|                         | 1,0        | >3,18  | >3,19         | 1,56   | 4,02          |
| Rezeptur 4              | 0,3        | 3,18   | 3,19          | 0,39   | 0,87          |
|                         | 1,0        | 3,18   | 3,19          | 1,34   | >4,02         |

AWK = Anwendungskonzentration

RF-Werte = Keimreduktion in LOG-Stufen



- 16 -

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Verwendung von Formulierungen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist,

enthalten,

zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei Verwendung derartiger Formulierungen im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols bei der Oberflächendesinfektion und/oder -reinigung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf nicht waagrecht angeordneten Oberflächen eine längere Kontaktzeit zur Oberfläche besteht, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein besserer antimikrobieller und/oder zusätzlicher Reinigungseffekt erzielt wird, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es möglich ist, bei niedrigerer Konzentration und/oder reduzierter geruchlicher Belastung zumindest die gleiche antimikrobielle Wirksamkeit zu erreichen, wie bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren al-

- 17 -

leine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methylgruppe ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen eine oder mehrere Esterpersäuren ausgewählt aus Per-succinsäuremonomethylester, Perglutarsäuremonomethylester, Peradipinsäuremonomethylester, Perbernsteinsäuremonomethylester enthalten.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung 0,0001 bis 15 Gew.% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung 0,1 bis 5 Gew.% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 1 bis 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.% wenigstens einer nicht veresterten Persäure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Formulierungen vorliegenden nicht veresterten Persäuren ausgewählt sind aus Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutarsäure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Perfettsäuren mit

- 18 -

8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder Mischungen der genannten Persäuren.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 5 bis 50 Gew.% wenigstens einer organischen Säure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind, die keine Persäure ist.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Formulierung enthaltene organische Säure ausgewählt ist aus Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder aus Mischungen dieser Säuren.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich wenigstens ein Hydrotrop enthalten ist.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich wenigstens eine Komponente mit komplexierenden Eigenschaften für mehrwertige Metall-Ionen enthalten ist.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung die Esterpersäure zusammen mit
  - a) wenigstens einer Fettsäure und/oder
  - b) wenigstens einem Hydrotrop und/oder
  - c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponenteeine antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung und/oder eine schaubildende Kombination zur Reinigung und/oder Desinfektion von Oberflächen bilden.

- 19 -

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidische Schaumträgerkomponente ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxidderivat ist.
18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen als wäßrige Lösung, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper, Extrudat vorliegen.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen im Bedarfsfall vor dem Einsatz für Reinigungs- und/oder Desinfektionszwecke mit Wasser verdünnt werden.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdünnungsfaktor zwischen 10 und 10000 liegt.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Oberfläche durch Tauchen und / oder über Hilfsmittel, die ausgewählt sein können aus Pinsel, Schwamm, Rollen, Tücher, Lappen, Bürsten, Wischer, Gummi, Mops, Flachwischbezüge, Sprühhvorrichtung behandelt wird.
22. Verwendung von Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 als kombinierte Reinigungs- und Desinfektionsmittel.
23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Desinfektion von Mehrweg- und Einweggebinden aus Glas, Karton und/oder Kunststoff.
24. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 im Verfahrensablauf der aseptischen oder keimarmen Abfüllung von mikrobiologisch sensiblen Lebensmitteln.

- 20 -

25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpackungen vor der Abfüllung der mikrobiologisch sensiblen Produkte mit Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 behandelt werden.
26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bereich der keimarmen Abfüllung befindlichen Oberflächen, inklusive der lebensmittelführenden Leitungen, Tanks, Geräte, Maschinen, Transportbändern und –anlagen, Rinser, Herstellvorrichtungen für die Gebinde mit Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 behandelt werden.
27. Antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung zur Reinigung und Desinfektion von Oberflächen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, kombiniert mit einer Komponente, die ausgewählt ist aus

- a) wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder
  - b) wenigstens einem Hydrotrop und/oder
  - c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente enthält.
28. Antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure a) 8 bis 12 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.
29. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 28 dadurch gekennzeichnet, daß die tensidische Schaumträgerkomponente c) ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxidderivat ist.

- 21 -

30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die gesamte Formulierung, 0,0001 bis 15 Gew.% einer Esterpersäure sowie

a) 0,01 bis 15 Gew.% wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder

b) 0,01 bis 25 Gew.% wenigstens eines Hydrotrops und/oder

c) 0,01 bis 15 Gew.% wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente

enthalten sind.